

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

20.1.2005

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 2 4 日

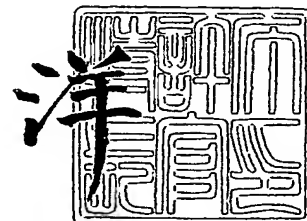
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 2 8 0 5 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 4 2 8 0 5 4]

出 願 人
Applicant(s): 昭和電工株式会社

2 0 0 4 年 1 0 月 2 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 1034994
【提出日】 平成15年12月24日
【あて先】 特許庁長官 今井 康夫 殿
【国際特許分類】 C07C 7/12
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県川崎市川崎区扇町 5 - 1 昭和電工株式会社 ガス・化
 成品事業部 生産・技術統括部内
 【氏名】 大野 博基
【特許出願人】
 【識別番号】 000002004
 【氏名又は名称】 昭和電工株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100099759
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 青木 篤
 【電話番号】 03-5470-1900
【選任した代理人】
 【識別番号】 100077517
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 石田 敬
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086276
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 吉田 維夫
【選任した代理人】
 【識別番号】 100087413
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 古賀 哲次
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082898
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 西山 雅也
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 209382
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0200971

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

不純物として分子内に炭素原子 2 個を含む不飽和化合物類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とフッ化水素とを含有する粗 1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させ、分子内に炭素原子 2 個を含む不飽和化合物類の含有量を低減させることを特徴とする 1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【請求項 2】

分子内に炭素原子 2 個を含む不飽和化合物類が、エチレン、フルオロエチレン、クロロフルオロエチレン、塩化ビニルおよび二塩化ビニリデンから選ばれる請求項 1 に記載の 1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【請求項 3】

粗 1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不純物として分子内に炭素原子 2 個を含む不飽和化合物類の総量が 1 vol % 以下である請求項 1 または 2 に記載の 1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【請求項 4】

フッ素化触媒が Cu、Mg、Zn、Pb、Cr、Al、In、Bi、Co および Ni からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の元素を含み、接触温度が 100～350℃である請求項 1～3 のいずれかに記載の 1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【請求項 5】

以下の工程を含むことを特徴とする 1, 1-ジフルオロエタンの製造方法。

(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび／または 1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に反応させて、主として 1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程、

(2) 工程 (1) で得られた主として 1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を第 1 蒸留塔に導入して、塔頂より主として塩化水素を分離し、中段より少量のフッ化水素を含む 1, 1-ジフルオロエタンを主成分とするサイドカット留出分を分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび／または 1-クロロ-1-フルオロエタンを分離して反応工程に循環させる工程、および

(3) 工程 (2) で得られたサイドカット留出分 (粗 1, 1-ジフルオロエタン) を気相状態でフッ素化触媒と接触させる工程

【請求項 6】

以下の工程を含むことを特徴とする 1, 1-ジフルオロエタンの製造方法。

(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび／または 1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に反応させて、主として 1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程、

(2) 工程 (1) で得られた主として 1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を第 1 蒸留塔に導入して、塔頂より主として塩化水素を分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジフルオロエタン、1, 1-ジクロロエタンおよび／または 1-クロロ-1-フルオロエタンを分離する工程、

(3) 工程 (2) で得られた塔底留出分を第 2 蒸留塔に導入し、塔頂より主としてフッ化水素を含む粗 1, 1-ジフルオロエタンを分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび／または 1-クロロ-1-フルオロエタンを分離して反応工程に循環させる工程、

(4) 工程 (3) で得られた塔頂留出分である主としてフッ化水素を含む粗 1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させる工程、および

(5) 工程 (4) で得られた反応物中よりフッ化水素を回収する工程

【書類名】明細書

【発明の名称】1, 1-ジフルオロエタンの精製方法および製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は1, 1-ジフルオロエタンの精製方法および製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

1, 1-ジフルオロエタン (CH_3CHF_2) は、例えば低温用冷媒やエッチングガスとして注目されている。

【0003】

1, 1-ジフルオロエタンの製造方法や精製方法としては、従来より次のような方法が知られている。例えば、

(1) 塩素化フッ素化炭化水素を触媒の存在下、水素で還元して製造する方法 (特開平7-126197号)、

(2) 不純物として含まれる不飽和化合物を銅、コバルト、銀、マグネシウム等の酸化物と反応させる方法 (ヨーロッパ特許出願公開第0370688号) 等が知られている。

【0004】

例えば、一般的な製法である1, 1-ジクロロエタンとフッ化水素をフッ素化触媒の存在下に反応させる方法や上記の(1)の方法を用いて製造された CH_3CHF_2 ($\text{HFC}-152\text{a}$) は、ハイドロカーボン (HC) 類、ハイドロクロロカーボン (HCC) 類、クロロフルオロカーボン (CFC) 類、ハイドロクロロフルオロカーボン (HCFC) 類、ハイドロフルオロカーボン (HFC) 類の飽和化合物や不飽和化合物等の様々な不純物を含んでいる。

【0005】

純度の高い CH_3CHF_2 を得るためには、これらの不純物をできる限り除去する必要がある。特に、含塩素化合物であるハイドロクロロカーボン、クロロフルオロカーボン、ハイドロクロロフルオロカーボン等は高純度化するというものの他に、オゾン層の破壊を防止するという観点から、通常の蒸留では分離が困難な化合物でも精製して純度を上げる必要がある。前記の不純物の中には、 CH_3CHF_2 と共沸混合物や共沸様混合物を形成し、 CH_3CHF_2 と分離することが困難な化合物もある。また、(1)の方法は塩化水素が生成するため、触媒の寿命が短くなる。

【0006】

また、1, 1-ジフルオロエタンの精製方法としては前述の(2)の方法等が提案されている。しかしながら、(2)の方法は酸化された生成物を除去する工程が必要となる。

【0007】

【特許文献1】特開平7-126197号公報

【特許文献2】ヨーロッパ特許出願公開第0370688号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、このような背景の下において、低温用冷媒やエッチングガスとして使用する1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不飽和化合物の含有量を低減させるための工業的に有利な精製方法および製造方法を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討した結果、不純物として分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とフッ化水素とを含有する粗1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させ、分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類の含有量を低減させる方法を用いることにより前記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

すなわち、本発明は、例えば、以下の[1]～[6]に示される1, 1-ジフルオロエタンの精製方法および製造方法に関する。

【0011】

[1] 不純物として分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とフッ化水素とを含有する粗1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させ、分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類の含有量を低減させることを特徴とする1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【0012】

[2] 分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類が、エチレン、フルオロエチレン、クロロフルオロエチレン、塩化ビニルおよび二塩化ビニリデンから選ばれる上記[1]に記載の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【0013】

[3] 粗1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不純物として分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物の総量が1 vol %以下である上記[1]または[2]に記載の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【0014】

[4] フッ素化触媒がCu、Mg、Zn、Pb、Cr、Al、In、Bi、CoおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含み、接触温度が100～350℃である上記[1]～[3]のいずれかに記載の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法。

【0015】

[5] 以下の工程を含むことを特徴とする1, 1-ジフルオロエタンの製造方法。

【0016】

(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に反応させて、主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程、

(2) 工程(1)で得られた主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を第1蒸留塔に導入して、塔頂より主として塩化水素を分離し、中段より少量のフッ化水素を含む1, 1-ジフルオロエタンを主成分とするサイドカット留出分を分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンを分離して反応工程に循環させる工程、および

(3) 工程(2)で得られたサイドカット留出分(粗1, 1-ジフルオロエタン)を気相状態でフッ素化触媒と接触させる工程。

【0017】

[6] 以下の工程を含むことを特徴とする1, 1-ジフルオロエタンの製造方法。

【0018】

(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とをフッ素化触媒の存在下に反応させて、主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程、

(2) 工程(1)で得られた主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を第1蒸留塔に導入して、塔頂より主として塩化水素を分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジフルオロエタン、1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンを分離する工程、

(3) 工程(2)で得られた塔底留出分を第2蒸留塔に導入し、塔頂より主としてフッ化水素を含む粗1, 1-ジフルオロエタンを分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンを分離して反応工程に循環させる工程、

(4) 工程(3)で得られた塔頂留出分である主としてフッ化水素を含む粗1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させる工程、および

(5) 工程(4)で得られた反応物中よりフッ化水素を回収する工程

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不飽和不純物の含有量を低減させて、低温用冷媒やエッチングガスとして有利に使用することのできる1, 1-ジフルオロエタンを得るための工業的に有利な精製方法および製造方法を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0020】

以下、本発明について詳しく説明する。

【0021】

前述したように、 CH_3CHF_2 の製造方法としては、例えば、1) 塩素化フッ素化炭化水素を触媒の存在下に水素で還元して製造する方法、2) 1, 1-ジクロロエタンや1-クロロ-1-フルオロエタンをフッ素化触媒の存在下にフッ素化する方法等が知られている。これらの方法を用いて CH_3CHF_2 を製造すると、一般的に行なわれる蒸留操作等の精製を行った場合であっても、 CH_3CHF_2 と分離することが困難な不純物が含まれる。これらの不純物としては、例えば、ヒドロカーボン (HC) 類、ヒドロクロカーボン (HCC) 類、クロロフルオロカーボン (CFC) 類、ヒドロクロロフルオロカーボン (HCFC) 類やヒドロフルオロカーボン (HFC) 類の飽和化合物や不飽和化合物が挙げられ、これらの不純物をできる限り除去して高純度化する必要がある。

【0022】

本発明の1, 1-ジフルオロエタンの精製方法は、不純物として分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類からなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物とフッ化水素とを含有する粗1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させ、分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物類を低減させることを特徴とする。

【0023】

また本発明の1, 1-ジフルオロエタンの製造方法は、以下の如き2つの方法がある。

【0024】

第1の方法は、(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とを、例えば、三価の酸化クロムを主成分とするフッ素化触媒の存在下に、反応温度150~350℃で反応させて、主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程を含む。得られた生成物中には、目的物である1, 1-ジフルオロエタンの他に、塩化水素、未反応のフッ化水素、1, 1-ジクロロエタン、1-クロロ-1-フルオロエタンや不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物、飽和化合物等が含まれる。(2) 前記工程(1)で得られた主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物は、第1蒸留塔に導入される。第1蒸留塔では、塔頂より主として低沸分の塩化水素が分離され、これは別の用途に再利用される。蒸留塔の中段より上の段から少量のフッ化水素、炭素原子2個を含む飽和化合物、不飽和化合物の少なくとも一部を含む1, 1-ジフルオロエタンを主成分とするサイドカット留出分が分離され、抜き出される。一方、塔底からは主として高沸分であるフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンや1-クロロ-1-フルオロエタンが分離されて抜き出され、反応工程に循環され、再利用される。(3) 前記工程(2)で分離され、抜き出されたサイドカット留出分(粗1, 1-ジフルオロエタン)には、少量のフッ化水素、不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物が含まれる。これには前述のように公知の蒸留操作では分離が困難な化合物が含まれるため、フッ素化触媒の存在下に、気相状態でフッ素化反応を行ない、不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物を飽和化合物に変換する。粗1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不純物である分子内に炭素原子2個を含む不飽和化合物の総量は1vol%以下であるのが好ましく、0.5vol%以下であるのが更に好ましい。不飽和化合物の総量が1vol%を超えると、反応器が大きくなる、反応温度を高くする必要がある等の理由により経済的でない。また、粗1, 1-ジフルオロエタン中には塩化水素が含まれることがあるが、塩化水素は1vol%以下であるのが好ましい。粗1, 1-ジフルオロエタンと接触させるフッ

素化触媒としては、周期表の1B族、2A族、2B族、4B族、5A族、5B族、6A族、7A族および8族の金属の化合物で、Cu、Mg、Zn、Pb、Cr、Al、In、Bi、CoおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む触媒が好ましく、例えば、(i) 三価の酸化クロムを主成分とする担持型触媒または塊状型触媒、または(ii) Crおよび、Cu、Mg、Zn、Pb、Al、In、Bi、CoおよびNiからなる群から選ばれる少なくとも1種の元素を含む担持型触媒であることが好ましい。かかる触媒の原料としては、これらの金属、金属酸化物または塩などを用いることができる。

【0025】

また、担持型触媒に使用できる担体としては、アルミナ、フッ化アルミナまたは活性炭を用いることができる。

【0026】

三価の酸化クロムを主成分とする触媒(i)の調製例としては、例えば、クロムの金属塩の水溶液中にアンモニア等の塩基性物質を滴下して水酸化クロムを沈殿させた後、沈殿を洗浄し、濾過し、乾燥して得られる水酸化クロムを成型した後、更に窒素等の不活性ガスの存在下で加熱処理をすることにより調製することができる。得られた触媒は、反応に使用する前段で、例えば、公知の方法であるフッ化水素によるフッ素化処理(触媒の活性化)を実施することが好ましい。触媒と接触させる温度は120~350℃が好ましく、150~250℃がより好ましい。接触させる温度が350℃より高いと触媒寿命が短くなり、また副生物の種類や量が増加する等、好ましくない。フッ化水素と不飽和化合物のモル比は1以上であることが好ましく、フッ化水素を新たに添加して反応させてもよい。

【0027】

1, 1-ジフルオロエタンを製造する第2の方法は、(1) 1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンとフッ化水素とを、例えば、三価の酸化クロムを主成分とするフッ素化触媒の存在下に、反応温度150~350℃で反応させて、主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物を得る工程を含む。得られた生成物中には、目的物である1, 1-ジフルオロエタンの他に、未反応のフッ化水素、塩化水素、1, 1-ジクロロエタン、1-クロロ-1-フルオロエタンや不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物、飽和化合物等が含まれる。(2) 前記工程(1)で得られた主として1, 1-ジフルオロエタンを含む生成物は、第1蒸留塔に導入される。第1蒸留塔では、塔頂より主として塩化水素が分離されて抜き出され、これは別の用途に再利用される。一方、塔底からは主として、1, 1-ジフルオロエタン、フッ化水素、1, 1-ジクロロエタン、1-クロロ-1-フルオロエタンや不純物である炭素原子2個を含む不飽和化合物、飽和化合物が分離され、抜き出される。(3) 工程(2)で得られた塔底留出分は第2蒸留塔に導入され、塔頂より主として少量のフッ化水素、炭素原子2個を含む不飽和化合物を含む粗1, 1-ジフルオロエタンが分離され、抜き出され、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび/または1-クロロ-1-フルオロエタンが分離され、抜き出されて反応工程(1)に循環される。(4) 工程(3)で得られた塔頂留出分は前述した第1の方法と同様な操作、条件でフッ素化反応処理(精製)に付される。(5) 工程(4)で得られた反応物中には未反応のフッ化水素が含まれるため、反応物中よりフッ化水素の回収あるいは除去が必要となる。フッ化水素の回収方法としては、例えば、水を用いる方法等が好ましく、除去方法としては、アルカリ水溶液と接触させる方法や精製剤と接触させる方法等が好ましい。未反応のフッ化水素が多い場合には、水による回収、再利用を行うのが好ましく、少ない場合はアルカリ水溶液や精製剤との接触による除去を行うのが好ましい。精製剤としては、例えば、アルカリ金属化合物、アルカリ土類金属化合物、アルミン酸のアルカリ金属塩およびテトラアルキルアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種と炭素質固体材料からなるものが好ましい。フッ化水素を除去後の主として1, 1-ジフルオロエタンからなる反応物は、例えば、ゼオライト等の脱水剤と接触させられた後、精製工程に導入され、低沸成分(例えば、酸素、窒素、二酸化炭素等)がカットされ、次いで高沸成分(例えば、反応生成物である1-クロロ-1-フルオロエタン等)が除去され、高純度な1, 1-ジフルオロエタンが回収される。

【実施例】

【0028】

以下、実施例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0029】

実施例 1

粗 1, 1-ジフルオロエタンの調製例 1 (原料例 1)

触媒 (三価の酸化クロムを主成分とする) が充填されているインコネル製反応器に 1, 1-ジクロロエタンとフッ化水素を導入し、反応温度 200℃ で反応させ、主として 1, 1-ジフルオロエタン、塩化水素および未反応のフッ化水素を主成分とする反応ガスを第 1 蒸留塔に導入して、塔頂より主として低沸分である塩化水素を分離し、蒸留塔の中段より上の段から粗 1, 1-ジフルオロエタンを主成分とするサイドカット留出分を分離し、抜き出した。得られた粗 1, 1-ジフルオロエタンは次のような組成であった。

【0030】

CH ₃ CHF ₂	99.1938	CH ₂ =CH ₂	0.0004
CH ₂ =CHF	0.0019	CH ₂ =CClF	0.0005
CH ₂ =CHCl	0.0018	CF ₃ CHClF	0.0002
CH ₃ CH ₂ Cl	0.0002	CH ₂ =CCl ₂	0.0004
HCl	0.2188	HF	0.5820
単位: vol%			

実施例 2

粗 1, 1-ジフルオロエタンの調製例 (原料例 2)

触媒 (三価の酸化クロムを主成分とする) が充填されているインコネル製反応器に 1, 1-ジクロロエタンとフッ化水素を導入し、反応温度 250℃ で反応させ、主として 1, 1-ジフルオロエタン、塩化水素および未反応のフッ化水素を主成分とする反応ガスを第 1 蒸留塔に導入して、塔頂より主として低沸分である塩化水素を分離し、塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジフルオロエタン、1, 1-ジクロロエタン、1-クロロ-1-フルオロエタンを分離し、第 2 蒸留塔に導入した。第 2 蒸留塔の塔頂より 1, 1-ジフルオロエタンを主成分とする粗 1, 1-ジフルオロエタンを得た。塔底より主としてフッ化水素、1, 1-ジクロロエタンおよび 1-クロロ-フルオロエタンを分離し、前記の反応工程に再循環した。得られた粗 1, 1-ジフルオロエタンは次のような組成であった。

【0031】

CH ₃ CHF ₂	99.7098	CH ₂ =CH ₂	0.0002
CH ₂ =CHF	0.0011	CH ₂ =CClF	0.0010
CH ₂ =CHCl	0.0008	CF ₃ CHClF	0.0002
CH ₃ CH ₂ Cl	0.0001	CH ₂ =CCl ₂	0.0002
HCl	痕跡量	HF	0.2866
単位: vol%			

実施例 3

触媒の調製例 (触媒例 1)

10 L の容器に純水 0.6 L を入れて攪拌し、この中に純水 1.2 L に 452 g の Cr (NO₃)₃ · 9H₂O と 42 g の In (NO₃)₃ · nH₂O (n は約 5) を溶かした溶液と、0.31 L の 28% アンモニア水とを、反応液の pH が 7.5 ~ 8.5 の範囲内になるように、2 種の水溶液の流量をコントロールしながら約 1 時間かけて滴下した。得られたスラリーを濾別し、濾別した固形物を純水でよく洗浄した後、120℃ で 12 時間乾燥した。乾燥した固形物を粉碎後、黒鉛と混合し、打錠成型器によってペレットを作製した。

【0032】

このペレットを窒素気流下、400℃ で 4 時間焼成して触媒前駆体とした。次に、触媒前駆体をインコネル製反応器に充填し、フッ化水素を用いて 350℃ でフッ素化処理 (触

媒の活性化)を行ない、触媒を調製した。

【0033】

実施例 4

触媒の調製例 (触媒例 2)

塩化クロム ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 191.5 g を純水 132 mL に投入し、湯浴上で $70 \sim 80^\circ\text{C}$ に加熱して溶解した。溶液を室温まで冷却後、活性アルミナ (日揮ユニバーサル (株) NST-7) 400 g を浸漬して、アルミナに触媒液を全量吸収させた。次いで、触媒液で濡れた状態のアルミナを 90°C の湯浴上で乾燥し、乾固した。乾固した触媒を空気循環型の熱風乾燥器内で 110°C で 3 時間乾燥し、乾燥触媒を SUS 製容器に充填し、空気流通下に 400°C まで昇温して、触媒前駆体を作製した。触媒のフッ素化処理 (触媒の活性化) を実施例 3 と同様な手順、条件で実施し、触媒を調製した。

【0034】

実施例 5

触媒の調製例 (触媒例 3)

実施例 4 に第 2 成分として塩化亜鉛 (ZnCl_2) 16.6 g を添加した以外は、実施例 4 と同様な手順、操作で実施し、触媒を調製した。

【0035】

実施例 6

内径 1 インチ、長さ 1 m のインコネル 600 型反応器に実施例 3 で得られた触媒 (触媒例 1) 80 mL を充填し、窒素ガスを流しながら反応器温度を 160°C とし、実施例 1 で得られた粗 1, 1-ジフルオロエタン (原料例 1) を 10NL/h の流速で供給し、窒素ガスの供給を停止し、2 時間後に反応器出口ガスをアルカリ水溶液で酸分除去し、ガスクロマトグラフを用いて分析したところ、次のような組成を有していた。

【0036】

CH_3CHF_2	99.9966	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	0.0001
$\text{CH}_2=\text{CHF}$	0.0001	$\text{CH}_2=\text{CClF}$	0.0001
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	痕跡量	CF_3CHClF	0.0002
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.0005	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	痕跡量
CH_3CClF_2	0.0004	CH_3CHClF	0.0017
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0003		

単位: vol %

上記の結果から明らかなように、炭素原子 2 個を含む不飽和化合物はその約 94 % が飽和化合物に転化された。

【0037】

実施例 7

内径 1 インチ、長さ 1 m のインコネル 600 型反応器に実施例 4 で得られた触媒 (触媒例 2) 100 mL を充填し、窒素ガスを流しながら反応器温度を 200°C とし、フッ化水素を 2NL/hr で供給しながら、次いで実施例 2 で得られた粗 1, 1-ジフルオロエタン (原料例 2) を 10NL/hr で供給し、その後、窒素ガスの供給を停止し、3 時間後に出口ガスをアルカリ水溶液で酸分除去し、ガスクロマトグラフを用いて分析したところ、次のような組成を有していた。

【0038】

CH_3CHF_2	99.9984	$\text{CH}_2=\text{CHF}$	0.0001
$\text{CH}_2=\text{CHCl}$	0.0001	CF_3CHClF	0.0001
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$	0.0003	CH_3CClF_2	0.0009
$\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$	0.0001		

単位: vol %

上記の結果から明らかなように、不飽和化合物はその約 94 % が飽和化合物に転化された。

【0039】

上記のアルカリ水溶液通過後のガスをゼオライトで脱水処理し、耐圧容器に冷却しながら捕集し、第三蒸留塔に導入し、塔頂より低沸留出分をカットし、塔底留出分を第4蒸留塔に導入し、塔頂より1, 1-ジフルオロエタンを回収し、ガスクロマトグラフで分析したところ99.999 vol %以上の純度を有し、不飽和化合物は2 vol ppm以下であった。

【0040】

実施例 8

実施例5で得られた触媒（触媒例3）100 mLを充填した以外、実施例7と同様な操作、条件で反応を行ない出口ガスをアルカリ水溶液で酸分除去し、ガスクロマトグラフで分析したところ、次のような組成を有していた。

【0041】

CH ₃ CHF ₂	99.9985	CH ₂ =CHF	0.0001
CH ₂ =CHCl	0.0002	CF ₃ CHClF	0.0001
CH ₃ CH ₂ Cl	0.0002	CH ₃ CClF ₂	0.0008
CH ₃ CCl ₂ F	0.0001		

単位: vol %

【産業上の利用可能性】

【0042】

本発明は、1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不飽和不純物の含有量を低減させて、低温用冷媒やエッチングガスとして有利に使用することのできる1, 1-ジフルオロエタンを得るのに有用である。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 低温用冷媒やエッチングガスとして使用する 1, 1-ジフルオロエタン中に含まれる不飽和不純物の含有量を低減させるための工業的に有利な精製方法および製造方法を提供する。

【解決手段】 不純物として分子内に炭素原子 2 個を含む不飽和化合物類からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の化合物とフッ化水素とを含有する粗 1, 1-ジフルオロエタンを気相状態でフッ素化触媒と接触させ、分子内に炭素原子 2 個を含む不飽和化合物類の含有量を低減させる。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 2 8 0 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 0 4]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都港区芝大門 1 丁目 1 3 番 9 号

氏 名

昭和電工株式会社

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/016690

International filing date: 04 November 2004 (04.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-428054
Filing date: 24 December 2003 (24.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse